

## MAGNETIC RECORDING MEDIUM

**Patent number:** JP2001243619  
**Publication date:** 2001-09-07  
**Inventor:** JINBO NOBORU  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): C09C3/06; G11B5/738; C09D5/23;  
C09D201/00  
- **european:**  
**Application number:** JP20000051722 20000228  
**Priority number(s):** JP20000051722 20000228

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2001243619

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnetic recording tape which is excellent in electromagnetic transducing characteristics and running durability even when surface roughness of a magnetic layer is lowered up to 1.0-3.0 nm and total thickness and the thickness of a back layer are also comparatively thinly formed for the purpose of enhancing short wavelength output, high in reliability of recording and read-out of data, excellent in preserving characteristics in wet-heat atmosphere and can be profitably used especially for recording digital data. **SOLUTION:** The magnetic recording medium having a magnetic layer containing at least a ferromagnetic powder and provided on a substrate and a base layer containing at least a non-magnetic powder and provided between the substrate and the magnetic layer is characterized in that the base layer contains a reformed carbonaceous granular body formed by treating the surface of a carbonaceous granular body with a fluorine-containing gas and then treating the surface with a steam-containing gas as the non-magnetic powder.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-243619

(P 2 0 0 1 - 2 4 3 6 1 9 A)

(43)公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl.  
G11B 5/738  
C09D 5/23  
201/00  
// C09C 3/06

識別記号

F I  
G11B 5/738  
C09D 5/23  
201/00  
C09C 3/06

テマコード (参考)  
4J037  
4J038  
5D006

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全21頁)

(21)出願番号 特願2000-51722(P 2000-51722)

(22)出願日 平成12年2月28日(2000.2.28)

(71)出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 神保 昇  
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内  
(74)代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外6名)

(54)【発明の名称】磁気記録媒体

最終頁に続く

(57)【要約】

【課題】 短波長出力を向上させるため磁性層の表面粗さを1.0～3.0nmに小さくし、全体の厚み、バック層の厚みも比較的薄く形成した場合であっても電磁変換特性や走行耐久性が優れ、またデータの記録、読み出しに対する信頼性が高くかつ湿熱保存特性が優れ、特にデジタルデータ記録用として有利に用いることができる磁気テープを提供すること。

【解決手段】 支持体上に少なくとも強磁性粉末を含む磁性層と該支持体と該磁性層の間に少なくとも非磁性粉末を含む下地層を設けた磁気記録媒体において、前記下地層が、該非磁性粉末として炭素質粉粒体表面をフッ素含有ガスで処理した後、水蒸気含有ガスで表面処理してなる改質炭素質粉粒体を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも強磁性粉末を含む磁性層と該支持体と該磁性層の間に少なくとも非磁性粉末を含む下地層を設けた磁気記録媒体において、前記下地層が、該非磁性粉末として炭素質粉粒体表面をフッ素含有ガスで処理した後、水蒸気含有ガスで表面処理してなる改質炭素質粉粒体を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記改質炭素質粉粒体は、水に対する浸漬熱が90～140mJ/m<sup>2</sup>である炭素質粉粒体を含有することを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記改質炭素質粉粒体は平均粒子サイズが、3～20nmであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記改質炭素質粉粒体の添加量が前記下地層における非磁性粉末の総量に対し5～50質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記磁性層の厚みが0.01～0.5μmであり、且つ前記磁性層の表面粗さが3D-MIRAU法による中心面平均表面粗さで、1.0～3.0nmであることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 前記磁性層の抗磁力が1800エルスベッド(1.43×10<sup>5</sup>A/m)以上であり、前記磁性層の飽和磁束密度と磁性層厚みの積(m(飽和磁束密度×磁性層厚み/4π))が(1.0～8.0)×10<sup>-3</sup>Wb/m((1.0～8.0)memu/cm<sup>2</sup>)であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気テープ等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し短波長領域における出力、C/N、ドロップアウト特性が優れた磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用してきた。そして、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に関しては、記録密度、信頼性、耐久性をより一層向上させることが常に望まれて

きた。

【0003】近年、ミニコンピュータ、パソコンコンピュータなどのオフィスコンピュータの普及に伴って、外部記憶媒体として、コンピュータ情報を保存するための磁気テープ(所謂、バックアップテープ)の研究が盛んに行われている。このような用途の磁気記録媒体の実用化に際しては、特にコンピュータの小型化、情報処理能力の増大および搭載されるハードディスクの大容量化と相まって、記録容量の向上が強く要求される。また磁気記録媒体が可換媒体であること、磁気記録媒体の使用環境の広がりによる幅広い環境条件下(特に、変動の激しい温湿度条件下など)での使用、データ保存に対する信頼性、更に高速での繰り返し使用による多数回走行におけるデータの安定した記録、読み出し等の性能に対する信頼性なども従来にまして要求される。

【0004】一般に、磁気記録媒体は、合成樹脂などの可撓性材料の支持体上に、磁性層が設けられた構成である。そして上記のような大きい記録容量(体積記録容量)を達成するためには、磁性粉末の粉体サイズを小さくする、その分散性を向上させる、あるいは磁性層を更に薄膜化するなどの磁性層自体の面記録密度を高めると共に、磁気記録媒体の全厚を薄くすることが有効な方法であるとされている。また良好な感度(特に高周波領域での出力)を維持させるためには磁性層は平滑、通常、中心面平均表面粗さで1.0～3.0nmであることが好ましいが、この平滑化を達成するために支持体と磁性層の間に下地層を設けたり、巻き乱れ、走行性の低下を防止するために、上記支持体の磁性層とは反対の面に通常バック層が設けられることが多い。そして特に全厚を薄くした場合には、磁気テープの自己支持性と強度も低下するため、バック層の付設は、繰り返し使用に対する良好な走行耐久性を維持させるために必要になる。但し、上記のように磁気テープの薄手化に伴って下地層、バック層の厚さも比較的薄く設けられが必要になる。

【0005】磁気記録媒体の全厚、そしてバック層の厚さを比較的薄くした磁気記録媒体は、例えば、特開平6-215350号公報に開示されている。そしてこの公報に記載されている磁気テープの具体的な例としては、

【0006】磁気テープの全厚を10μm、バック層の層厚を0.5μmにした態様のもの、あるいはまた全厚を9.5μm、バック層の層厚を0.5μmにした態様のものが挙げられている。これらの態様におけるバック層には、帶電防止と安定した走行性付与のために、前者の態様では、比較的微粒子状のカーボンブラックが単独で使用されており、また後者の態様では、比較的微粒子状のカーボンブラックと比較的粗粒子状のカーボンブラックの二種類のカーボンブラックが使用されている。

【0007】一方、バック層の高い表面平滑性、ガイドピンに対する摩擦係数の低減化、そして良好な走行安定

性を得る目的で、バック層中に、微粒子状カーボンブラックと、粗粒子状のカーボンブラックと、微粒子状炭酸カルシウムを含有した磁気テープが提案されている（特開平2-7223号公報）。また上記バック層には、更に無機質粉末（例えば、 $\alpha$ -酸化鉄など）が添加されることがあると記載されている。

【0007】本発明者は、磁気テープの全厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下と薄く、かつバック層の層厚も $0.2\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ と非常に薄く抑えた磁気記録媒体のデジタルデータ用の外部記録媒体としての利用について検討した。その結果、前記特開平6-215350号公報に記載の磁気テープでは、充分満足できる性能は得られないことが判明した。すなわち、磁気記録媒体の薄型化に伴って媒体自体の強度が不足するためか、特に湿度及び温度が高いか又は低いときに磁性層の摩擦係数が増大し、ドロップアウトが増加し、また出力も低下する傾向にあるという問題が生じた。これは、走行を繰り返すうちにカーボンブラックが磁性層から脱落し易くなることが関与しているものと考えられる。

【0008】そこで、フッ素ガスを用いたカーボンブラック表面の処理法が考案されている（化学、46巻、9号、1991）。この方法では粒子表面がフッ素ガスによって炭素粒子表面がイオン化することにより、分散性に優れた炭素が得られることが挙げられている。しかしながら、炭素粒子表面のイオン化は、粉体状態での保存中の性能安定性に問題があり、分散系中のpHや温度変化に対して不安定であるという欠点を有し、上記表面改質したカーボンブラックを用いて磁性塗料化、磁気記録媒体としても、まだ不十分であった。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、短波長出力を向上させるため磁性層の表面粗さを $1.0\sim3.0\text{ nm}$ に小さくし、全体の厚み、バック層の厚みも比較的薄く形成した場合であっても電磁変換特性や走行耐久性が優れ、またデータの記録、読み出しに対する信頼性が高くかつ湿熱保存特性が優れ、特にデジタルデータ記録用として有利に用いることができる磁気テープを提供することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、下地層に特定の表面処理を施してなる改質炭素質粉粒体を含有させることができ、特に比較的薄型にした磁気テープの電磁変換特性、走行耐久性、湿熱保存特性が改良できることを見いだし本発明にいたった。

【0011】本発明は、支持体上に少なくとも強磁性粉末を含む磁性層と該支持体と該磁性層の間に少なくとも非磁性粉末を含む下地層を設けた磁気記録媒体において、前記下地層が、該非磁性粉末として炭素質粉粒体表面をフッ素含有ガスで処理した後、水蒸気含有ガスで表面処理してなる改質炭素質粉粒体を含有することを特徴

とする磁気記録媒体である。

【0012】本発明は以下の態様であることが好ましい。

1 前記改質炭素質粉粒体は、水に対する浸漬熱が $9.0\sim14.0\text{ mJ/m}^2$ である炭素質粉粒体を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

2 前記改質炭素質粉粒体は平均粒子サイズが、 $3\sim20\text{ nm}$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

3 前記改質炭素質粉粒体の添加量が前記下地層における非磁性粉末の総量に対し $5\sim50\text{ 質量\%}$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

4 前記磁性層の厚みが $0.01\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、且つ前記磁性層の表面粗さが3D-MIRAU法による中心面平均表面粗さで、 $1.0\sim3.0\text{ nm}$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

5 前記磁性層の抗磁力が $1800\text{ エルステッド (1.43}\times10^5\text{ A/m)}$ 以上であり、前記磁性層の飽和磁束密度と磁性層厚みの積 $\phi m$ （飽和磁束密度×磁性層厚み/ $4\pi$ ）が $(1.0\sim8.0)\times10^{-9}\text{ Wb/m}$

20  $((1.0\sim8.0)\text{ memu/cm}^2)$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の下地層に使用される改質炭素質粉粒体は、炭素質粉粒体の表面をフッ素含有ガスで処理を施した後、水蒸気含有ガスで処理してなるもので、本発明の目的を満足することができるものであれば、特に制限されるべきものではないが、好ましくは水に対する浸漬熱が $9.0\sim14.0\text{ mJ/m}^2$ 、更に好ましくは $9.5\sim13.5\text{ mJ/m}^2$ の範囲のものから選択される。即ち、本発明に使用される改質炭素質粉粒体は、その表面の水に対する物性、特に濡れ性が向上し、このような表面物性を有した改質炭素質粉粒体を用いることにより、下地層塗料の分散性、下地層の塗膜強度、及び下地層の表面粗さ、表面物性等を各々向上させることができ、更には磁性層との界面物性、磁性層の表面粗さ、表面物性等が改善するために、各種粉体の脱落減少、および特に高温高湿保存環境下での安定性、走行耐久性が改善される。

30 【0014】即ち、本発明は改質炭素質粉粒体の表面性、特に濡れ性（親水性特性）に着目し、かつこれを下地層に添加することにより、常温・常湿、低温・低湿、高温・高湿という何れの環境下においても磁性層の摩擦係数が低く保持され、走行耐久性が改善されるという効果を奏すことができる。尚、改質炭素質粉粒体の上記親水性は、改質される前の炭素質粉粒体に比べて親水性は強化されるものであるが、相対的な量であり、改質前の炭素質粉粒体本来の物性、即ち、親油性等が全く消去されてしまう程のものではないことは明らかであり、上記したように広範な環境において上記効果を奏し得るこ

とは、両者のバランスが改善されるものと考えられる。上記浸漬熱は、東京理工（株）社製、双子型カロリメーターを用い、水に対する浸漬熱を文献（セラミックス第11巻（1976）No. 5, P.P. 433-440）に従って測定される値を意味する。また、改質炭素質粉粒体の水に対する濡れ性の尺度として浸漬熱の他に簡易親水性が挙げられる。

【0015】簡易親水性の測定法は、以下の通りである。室温でピーカーに水30mlを入れ、その上に約30mgのサンプルを落として水に沈む時間の違いによって親水性のランクづけを行う。ランクづけは次の通りであり、水に沈む時間が速い方が親水性が高いことを示す。

S ; 15秒以内、A ; 16～30秒、A' ; 31～45秒、B ; 46～60秒、B' ; 61～75秒、C ; 76～90秒、C' ; 91秒以上（落ちない）

本発明に用いられる改質炭素質粉粒体の簡易親水性は、ランクSが好ましい。

【0016】このような改質炭素質粉粒体は、黒鉛、カーボンブラック、石油コークスなどの粉体を初めにフッ素含有ガスで接触反応させることにより処理する。ここで、フッ素含有ガスとしては、フッ素ガス単独、もしくはとフッ素ガスと不活性ガス及び／又は酸素含有ガスとの混合ガスが挙げられる。

【0017】接触反応の条件は、0～50℃の温度、数秒～1時間の範囲で任意に選定される。それぞれのガスの混合割合は分圧として、フッ素ガス1～100mmHg(133～13300Pa)、酸素含有ガスを酸素として1～750mmHg(133～99750Pa)、不活性ガスとして9～759mmHg(1197～100947Pa)の範囲から選定される。反応圧力は、通常は常圧で行われるが、数mmHg～2kg/cm<sup>2</sup>（数百Pa～200kPa）の範囲内で行われる。フッ素含有ガスで処理された炭素質粉粒体は、次いで水蒸気含有ガスで処理される。水蒸気含有ガスの組成としては、飽和水蒸気として通常、1～60容量%、好ましくは10～40容量%を含む空気及び／又は不活性ガスが挙げられる。水蒸気含有ガスの流量は、通常、50～1000ml/分、好ましくは200～800ml/分で、温度は150～350℃、好ましくは200～300℃で、処理時間は数分～数十時間、好ましくは1～10時間であり、好ましくはフッ素化処理を行った装置と同じ装置内で処理することができる。改質炭素質粉粒体の平均粒子サイズは、3～20nmが好ましく、6～18nmがより好ましい。

【0018】本発明の磁気記録媒体は、総厚みが3～10μmの範囲が好ましく、3～9μmが更に好ましく、磁性層の厚みは、好ましくは0.01～0.5μmの範囲であり、更に好ましくは0.05～0.30μmの範囲であり、下地層の厚さは、好ましくは0.3～2.5μm、さらに好ましくは0.5～2.0μmであり、バ

ック層の厚みは、0.2～0.8μmが好ましく、0.2～0.7μmの範囲が更に好ましい。また、磁性層の中心面平均表面粗さRaは、好ましくは1.0～3.0nmであり、更に好ましくは1.0～2.5nmの範囲である。

【0019】上述の磁気記録媒体を得るには、該下地層に含有させる改質炭素質粉粒体の添加量は、下地層における非磁性粉末に対して好ましくは、5～50質量%、更に好ましくは5～30質量%の範囲である。ここで、

10 非磁性粉末とは、改質炭素質粉粒体を含む全ての非磁性粉末を意味する。また、バック層には平均粒子サイズが好ましくは10～20nm、更に好ましくは10～18nmの微粒子状カーボンブラックと平均粒子サイズが好ましくは1～300nm、更に好ましくは3～120nmの改質炭素質粉粒体を含ませることが好ましい。改質炭素質粉粒体及びカーボンブラックのバック層への添加量は、バック層の結合剤質量（ポリイソシアネートを含む）に対して好ましくは1～90質量%、更に好ましくは3～80質量%、特に好ましくは5～70質量%の範囲である。

【0020】本願明細書において、平均粒子サイズとは一次粒子の円相当径の平均を意味する。一次粒子とは、凝集のない独立した1個の粉体であって、粉体形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合を意味し、円相当径とは、円投影法で求められるものを言う。後述のカーボンブラックの平均粒子サイズについても上記と同様である。

【0021】本願明細書において、上記改質炭素質粉粒体、カーボンブラックや強磁性粉末のように種々の粉体のサイズ（以下、「粉体サイズ」と言う）は、高分解能透過型電子顕微鏡写真より求められる。即ち、粉体サイズは、①粉体の形状が針状、紡錘状、柱状（ただし、高さが底面の最大長径より大きい）等の場合は、粉体を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、②粉体の形状が板状乃至柱状（ただし、厚さ乃至高さが板面乃至底面の最大長径より小さい）場合は、その板面乃至底面の最大長径で表され、③改質炭素質粉粒体のように粉体の形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合は、円相当径で表される。

【0022】また、該粉体の平均粉体サイズは、上記粉体サイズの算術平均であり、約500個の粉体について上記の如く測定を実施して求めたものである。また、該粉体の平均針状比は、上記測定において粉体の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粉体の（長軸長／短軸長）の値の算術平均を指す。ここで、短軸長とは、上記粉体サイズの定義で①の場合は、粉体を構成する短軸の長さを、同じく②の場合は、厚さ乃至高さを各々指し、③の場合は、長軸と短軸の区別がないから、（長軸長／短軸

長)は便宜上、1とみなす。

【0023】そして、粉体の形状が特定の場合、例えば、上記粉体サイズの定義①の場合は、平均粉体サイズを平均長軸長と言い、同定義②の場合は平均粉体サイズを平均板径と言い、(最大長径/厚さ乃至高さ)の算術平均を平均板状比という。同定義③の場合は平均粉体サイズを平均粒子サイズという。

【0024】このような磁気記録媒体に使用する磁性層は、好ましくは面記録密度が0.3~3Gbit/inch<sup>2</sup>(0.0465~0.465Gbit/cm<sup>2</sup>)更には面記録密度が0.5~3Gbit/inch<sup>2</sup>(0.0775~0.465Gbit/cm<sup>2</sup>)である。

【0025】このような塗布型の磁気記録媒体で高密度特性と優れた耐久性を併せ持つ磁気記録媒体が得られたのは以下のようなポイントを有機的に結合し、総合した結果である。①高Hc、超平滑化、②複合潤滑剤や高耐久性結合剤、強磁性粉末の改良による耐久性確保、③磁性層の超薄層化と下地層との界面での変動減少、④強磁性粉末の高充填化、⑤粉体(強磁性粉末、非磁性粉末)の超微粒子化、⑥ヘッドタッチの安定化、⑦寸法安定性とサーボ、⑧磁性層、支持体の熱収縮率改良、⑨高温、低温での潤滑剤の作用等が挙げられ、これらを結合した結果である。

【0026】本発明の磁気記録媒体は磁性層と支持体との間に実質的に非磁性である下地層を設け、磁性層を超薄層化すると共に高出力、分散性、耐久性に優れた超微粒子磁性粉を含有させ、下地層に球状又は針状などの無機粉末を含み、磁性層を薄くすることで磁性層内の自己減磁作用を低減し、高周波領域での出力を大幅に高め、更に重ね書き特性も向上させたものである。磁気ヘッドの改良により、狭ギャップヘッドとの組合せにより超薄層磁性層の効果が一層發揮でき、デジタル記録特性の向上が図れる。特に再生ヘッドにMR素子、巨大磁気抵抗素子を使用するシステムで使用されると好適である。

【0027】尚、本願明細書において、磁性層を上層磁性層又は上層、下地層を非磁性層または下層ともいう。磁性層の厚みは高密度記録の磁気記録方式や磁気ヘッドから要求される性能に適合するように好ましくは0.01~0.5μmの薄層に選択される。均一でかつ薄層にしたこのような超薄層磁性層は微粒子の磁性粉や非磁性粉を分散剤の使用と分散性の高い結合剤の組み合わせにより高度に分散させ、高充填化を図った。使用される磁性体は高密度領域の適性を最大限に引き出すために、高出力、高分散性、配向性に優れた磁性体を使用している。即ち非常に微粒子で且つ高出力を達成できる強磁性金属粉末、特に平均長軸長が0.03~0.12μmで、強磁性金属粉末の結晶子サイズが80Å~180Åであること、更にCoを多く含み、焼結防止剤としてAlやY化合物を含む強磁性金属粉末を使用することにより高出力、高耐久性が達成できる。また微粒子六方晶フ

エライトは、垂直磁気異方性に基づく高い高密度特性を持っているので、本発明に使用すると好適である。本発明の磁気記録媒体の磁性層の抗磁力(Hc)は好ましくは1800エルステッド(1.43×10<sup>5</sup>A/m)以上であり、更に好ましくは2000エルステッド(1.59×10<sup>5</sup>)A/m以上であり、特に好ましくは2200~5000エルステッド(1.75×10<sup>5</sup>~3.98×10<sup>5</sup>A/m)である。上限は明確ではないが、記録ヘッドの改良にともない上限が拡大すると考えられる。1800エルステッド(1.43×10<sup>5</sup>A/m)未満では本発明が指向する高記録密度は達成されない。磁性層の最大磁束密度Bmは0.18~0.65T(テスラ)であることが好ましい。システムで使用されるヘッドとの関係で、磁性層の抗磁力、磁性層厚み、磁性層のφmを最適化することが好ましい。

【0028】本発明の磁性層の中心面平均表面粗さRaは、3D-MIRAU法により測定される値であり、本発明では好ましくは1.0~3.0nm、更に好ましくは1.0~2.5nmである。3.0nmを越えると磁気記録媒体とヘッドのスペーシングロスが大きくなり、出力が低くなる傾向があり、本発明の磁気記録媒体が有する媒体性能を発揮することが困難となる傾向がある。耐久性は磁気記録媒体にとって重要な要素である。特に高転送レートを実現するために磁気ヘッドの回転数を従来の記録システムに比べて0.5~1桁以上上げたり、リニアドライブ系ではテープ走行速度を0.5~1桁以上上げる必要があり、磁気ヘッド/カートリッジ内部品と媒体とが高速摺動する場合の媒体の耐久性の確保は重要な課題である。媒体の耐久性を向上させる手段には、媒体自身の膜強度を上げるバインダー処方と、磁気ヘッドとの滑り性を維持する潤滑剤処方がある。本発明の媒体では超薄層磁性層に適した3次元ネットワークバインダーシステムを用い、高速回転時における走行の安定性、耐久性を確保し、さらにバック層に工夫をして高転送レートを実現している。

【0029】潤滑剤は、使用される種々の温・湿度環境下でそれぞれ優れた効果を発揮する潤滑剤を複数組み合わせて使用し、広範囲な温度(低温、室温、高温)、湿度(低温、高温)環境下でも各潤滑剤がそれぞれ機能を発揮し、総合的に安定した潤滑効果を維持できるものである。

【0030】また上下2層の構造において、下層が改質炭素質粉粒体を含むことにより、下層の表面特性が改善されるために、ひいては磁性層の表面特性が向上し、高温高湿、低温低湿のいずれの環境下でも摩擦係数が低く保持され、且つ下地層に潤滑剤のタンク効果を持たせていずれの環境下でも上層磁性層に常に適量の潤滑剤が供給されるようにし、更に、上層磁性層の耐久性を向上できるようにしたものである。超薄層の磁性層に含まれることが出来る潤滑剤量には限度があり、単純に磁性層を

うすぐすることは潤滑剤の絶対量が減少し、走行耐久性の劣化につながるので耐久性を確保することは困難であった。上下2層に別々の機能を持たせ、互いに補完することで電磁変換特性の向上と耐久性の向上を両立させた。この機能分化は磁気ヘッドとメディアを高速摺動させるシステムでは特に有効であった。

【0031】下地層には潤滑剤の保持機能の他に表面電気抵抗のコントロール機能を付与できる。一般に電気抵抗のコントロールには、磁性層中にカーボンブラック等の固体導電材料を加えることが多いが、本発明では下地層に導電材料でもある改質炭素質粉粒体を加えることによって磁性層への固体導電材料の添加量を低減し磁性体の充填密度の向上を図ることができる。また、本発明では磁性層に導電材料として改質炭素質粉粒体を単独で乃至改質炭素質粉粒体とカーボンブラックを併用して使用することができ更に磁性体の充填密度の向上を図ることができる。また下地層のクッション効果は良好なヘッドタッチと安定した走行性をもたらすことができる。

【0032】磁気記録の大容量化／高密度化に伴い、記録トラック密度が向上する。一般には媒体上にサーボ記録エリアを設け、記録トラックに対する磁気ヘッドのトレーサビリティを確保している。磁気記録媒体の支持体として等方的寸度安定性を高めたベースを使用し、トレーサビリティの一層の安定化が図られる。そして超平滑なベースを用いることによって、磁性層の平滑性を更に向かうことができる。

【0033】マルチメディア社会になり、画像記録へのニーズは産業界のみならず家庭でも益々強くなっています。本発明の大容量磁気記録媒体は単に文字、数字などのデータ以外に、画像記録用媒体としての機能／コストの要請に十分応えられる能力を持つものである。本発明の大容量媒体は実績のある塗布型磁気記録媒体をベースとしており、長期信頼性に富み、またコストパフォーマンスに優れているものである。上述の磁気記録媒体は、以上のような種々の要因を積み重ね、相乗的、有機的に作用させ、初めて達成されるものである。

【0034】【磁性層】磁性層は単層であっても2層以上から構成してもよく、後者の場合、それら層同士の位置関係は目的により隣接して設けても間に磁性層以外の層を介在させて設けてもよく、公知の層構成が採用できる。尚、本発明において、磁性層の厚みとは、複層の場合是最上層の磁性層の乾燥厚みを言う。

【0035】磁性層を複層で構成する例としては、強磁性酸化鉄、強磁性コバルト変性酸化鉄、CrO<sub>3</sub>粉末、六方晶系フェライト粉末及び各種強磁性金属粉末等から選択した強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を組み合わせたものが挙げられる。尚、この場合、同種の強磁性粉末であっても元素組成、粉体サイズ等の異なる強磁性粉末を含む磁性層を組み合わせることもできる。

【0036】本発明の磁気記録媒体は、下地層と磁性層

を支持体上に設けたものであるが、下地層を塗布後、下地層が湿潤状態の内に上層を同時、又は逐次に塗布するウェット・オン・ウェット法(W/W)でも、下地層が乾燥した後に上層磁性層を設けるドライ・オン・ウェット法(W/D)でも作成できる。生産得率の点から同時、又は逐次湿潤塗布(W/W)では上層／下地層が同時に形成できるため、カレンダー工程などの表面処理工程を有効に活用でき、超薄層でも上層磁性層の表面粗さを良化できる。

【0037】【強磁性粉末】本発明に使用する強磁性粉末としては、強磁性金属粉末または六方晶系フェライト粉末が好ましい。強磁性金属粉末としては、α-F eを主成分とする強磁性金属粉末が好ましい。強磁性金属粉末には所定の原子以外にAl、Si、Ca、Mg、Ti、Cr、Cu、Y、Sn、Sb、Ba、W、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Ca、Mg、Y、Ba、La、Nd、Sm、Co、Niの少なくとも1つをα-F e以外に含むことが好ましい。

CoはF eと合金を作ると飽和磁化が増加し、かつ減磁が改良されるので特に好ましい。Coの含有量はF eに対して1原子%～40原子%が好ましく、さらに好ましくは15原子%～35原子%、より好ましくは20原子%～35原子%である。Y等の希土類元素の含有量は1.5原子%～12原子%が好ましく、さらに好ましくは3原子%～10原子%、より好ましくは4原子%～9原子%である。Alは1.5原子%～12原子%が好ましく、さらに好ましくは3原子%～10原子%、より好ましくは4原子%～9原子%である。Yを含む希土類や

A1は焼結防止剤として機能しており、組合せて使用することでより高い焼結防止効果が得られる。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帶電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭46-39639号、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0038】強磁性金属粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。焼結防止処理を行った含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してF eあるいはF e-C o粒子などを得る方法、複合有機酸塩

(主としてシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理する。含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元し、酸素含有ガスと不活性ガスの分圧、温度、時間を制御して表面に酸化皮膜を形成する方法が、減磁量が少なく好ましい。

【0039】本発明の磁性層の強磁性粉末をBET法による比表面積( $S_{BET}$ )で表せば $40 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $45 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下ではノイズが高くなり、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上では平滑な表面が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の強磁性粉末の結晶子サイズは $80 \sim 180 \text{ \AA}$ であり、好ましくは $100 \sim 170 \text{ \AA}$ 、更に好ましくは $110 \sim 165 \text{ \AA}$ である。強磁性粉末の平均長軸長は $0.02 \mu\text{m} \sim 0.25 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.03 \mu\text{m} \sim 0.15 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.03 \mu\text{m} \sim 0.12 \mu\text{m}$ である。強磁性粉末の平均針状比{（長軸長／短軸長）の平均}は $3 \sim 15$ が好ましく、さらには $3 \sim 10$ が好ましい。磁性金属粉末の飽和磁化 $\sigma_s$ は通常、 $90 \sim 170 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{k g}$ であり、好ましくは $100 \sim 160 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{k g}$ 、更に好ましくは $110 \sim 160 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{k g}$ である。強磁性金属粉末の抗磁力は $1700 \text{ エルステッド} \sim 3500 \text{ エルステッド}$  ( $1.35 \times 10^5 \text{ A/m} \sim 2.79 \times 10^5 \text{ A/m}$ ) が好ましく、更に好ましくは $1800 \text{ エルステッド} \sim 3000 \text{ エルステッド}$  ( $1.43 \times 10^5 \text{ A/m} \sim 2.39 \times 10^5 \text{ A/m}$ ) である。

【0040】強磁性金属粉末の含水率は $0.1 \sim 2$ 質量%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は $6 \sim 12$ であるが、好ましくは $7 \sim 11$ である。強磁性金属粉末のSA(ステアリン酸)吸着量(表面の塩基性点の尺度)は $1 \sim 15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い強磁性金属粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr、NH<sub>4</sub>、SO<sub>4</sub>、Cl、NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>などの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましい。各イオンの総和が $300 \text{ ppm}$ 以下程度であれば、特性には影響しない。また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は $20$ 容量%以下、さらに好ましくは $5$ 容量%以下である。また形状については先に示した粉体サイズ、磁気特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性粉末自

体のSFD(switching-field distribution)は小さい方が好ましく、強磁性粉末のHc分布を小さくする必要がある。テープのSFDが小さいと、磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hc分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、単分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使用する、粒子間の焼結を防止するなどの方法がある。

【0041】[六方晶フェライト粉末]六方晶フェライトとしては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトおよびこれらの各種の各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネットランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネットランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有した複合マグネットランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Nb、Sn、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、W、Re、Au、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sn-Zn-Co、Sn-Co-Ti、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。粉体サイズは六角板径で好ましくは平均板径が $10 \sim 55 \text{ nm}$ 、更に好ましくは $10 \sim 45 \text{ nm}$ であり、特に好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ である。

【0042】特にトラック密度を上げるために磁気抵抗ヘッド(MRヘッド)で再生する場合、低ノイズにする必要があり、平均板径は $45 \text{ nm}$ 以下が好ましいが、 $10 \text{ nm}$ より小さいと熱搖らぎのため安定な磁化が望めない。 $55 \text{ nm}$ より大きいとノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比(板径/板厚)は $1 \sim 15$ が好ましい。好ましくは $1 \sim 7$ である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。 $15$ より大きいと粉体間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粉体サイズ範囲のBET法による比表面積は $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示す。比表面積は概ね粉体板径と板厚からの算術計算値と符号する。粉体板径・板厚の分布は狭いほど好ましい。数値化は困難であるが、粉体TEM(透過型電子顕微鏡)写真より約 $500$ 個を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma/\text{平均粉体サイズ} = 0.1 \sim 1.5$ である。粉体サイズ分布をシャープにするには粉体生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粉体に分布改良処理を施すことも行われている。たとえ

ば酸溶液中で超微細粉体を選別的に溶解する方法等も知られている。ガラス化結晶法では、熱処理を複数回行い、核生成と成長を分離することでより均一な粉体を得ている。磁性粉で測定された抗磁力 $H_c$ は500~5000エルステッド ( $0.4 \times 10^5 A/m$ ~ $4 \times 10^5 A/m$ ) 程度まで作成できる。高 $H_c$ の方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。 $H_c$ は粉体サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粉体生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 $\sigma_s$ は30~70A·m<sup>2</sup>/kgである。 $\sigma_s$ は、微粉体になるほど小さくなる傾向がある。製法では結晶化温度、または熱処理温度時間と小さくする方法、添加する化合物を增量する、表面処理量を多くする方法等がある。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粉体表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理剤は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して0.1~1.0質量%である。磁性体のpHも分散に重要である。通常4~12程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6~11程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常0.1~2.0質量%が選ばれる。六方晶フェライトの製法としては、①炭酸バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス化結晶法、②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100℃以上で液相加熱後、洗浄・乾燥・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し110℃以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0043】[下地層] 次に下地層に関する詳細な内容について説明する。下地層は、非磁性粉末と結合剤を含む構成で実質的に非磁性であれば、特に制限されるべきものではない。下地層は実質的に非磁性である範囲で磁性粉末も使用され得るものである。下地層が実質的に非磁性であるとは、上層の電磁変換特性を実質的に低下させない範囲で下地層が磁性を有することを許容するということである。

【0044】本発明の下地層に用いられる非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、含水金属酸化物、金属炭酸塩、金属窒化物、金属炭化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機質化合物としては例えば $\alpha$

化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、窒化珪素、二酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、などが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイトである。 $\alpha$ -酸化鉄は、粉体サイズがそろった磁性酸化鉄やメタル用原料を加熱脱水、アニール処理し空孔を少なくし、必要により表面処理をしたもののが好ましい。通常、二酸化チタンは光触媒性を持っているので、光があたるとラジカルが発生しバインダー、潤滑剤と反応する懸念がある。このため、本発明に使用する二酸化チタンは、Al、Fe等を1~10質量%固溶させ光触媒特性を低下させることが好ましい。さらに表面をAl及び/又はSi化合物で処理し、触媒作用を低下させることが好ましい。これら非磁性粉末の粉体サイズは0.005~1μmが好ましいが、必要に応じて粉体サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらすことができる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粉体サイズは0.01μm~0.5μmである。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子サイズ0.08μm以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、平均長軸長が0.3μm以下が好ましく、0.2μm以下がさらに好ましい。タップ密度は通常、0.3~1.5g/ml、好ましくは0.4~1.3g/mlである。非磁性粉末の含水率は通常、0.2~5質量%、好ましくは0.3~3質量%、更に好ましくは0.3~1.5質量%である。非磁性粉末のpHは通常、3~12であるが、pHは5.5~11の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は通常、1~100m<sup>2</sup>/g、好ましくは5~80m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは10~80m<sup>2</sup>/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは40~1000Åが好ましく、40~800Åが更に好ましい。DBP(ジブチルフタレート)を用いた吸油量は通常、5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は通常、1.5~7、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。非磁性粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は通常、1~20μmol/m<sup>2</sup>、好ましくは2~15μmol/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは3~8μmol/m<sup>2</sup>である。ステアリン酸吸着量が多い非磁性粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl、Mg、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn、Y化合物で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Zr

$O_2$ 、 $MgO$ およびこれらの含水酸化物であるが、更に好ましいのは $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ およびこれらの含水酸化物である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミニウムを被覆処理した後にその表層をシリカを被覆処理する方法、またはその逆の方法を探ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0045】本発明の下地層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、HIT-82、戸田工業製 $\alpha$ -酸化鉄DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、DPN-550RX、DBN-650RX、DAN-850RX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 $\alpha$ -酸化鉄 $\alpha$ -40、ティカ製酸化チタンMT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製酸化鉄DEFIC-Y、DEFIC-R、日本エロジル製AS2BM、 $TiO_2$ P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。下地層に改質炭素質粉粒体を混合させることにより公知の効果である表面電気抵抗 $R_s$ を下げる、光透過率を小さくすること、所望のマイクロピッカース硬度を得る事ができる。また、下地層に改質炭素質粉粒体を含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。下地層には、カーボンブラックを併用することもできる。カーボンブラックの種類はゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。下地層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。併用する場合は、改質炭素質粉粒体に対して、通常、0.1~80質量%、好ましくは0.1~50質量%の範囲である。下地層のカーボンブラックの比表面積は通常、50~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは70~400m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は通常、20~400ml/100g、好ましくは30~400ml/100gである。カーボンブラックの平均粒子サイズは通常、5~80nm、好ましく10~50nm、さらに好ましくは10~40nmである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10質量%、タップ密度は0.1~1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製 BLACK PEARLS 2

000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化学製#3050B、#3150B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビアンカーボン製 CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー製ケッテンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。上記カーボンブラックは、改質炭素質粉粒体の原料としても好適である。

【0046】また下地層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化ホウ素樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0047】下地層の結合剤樹脂(種類と量)、潤滑剤・分散剤・添加剤の量、種類、溶剤、分散方法に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0048】【結合剤】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシ

アネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂について朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0049】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためにには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_2M$ 、 $-OSO_2M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 $OH$ 、 $NR_2$ 、 $N^+R$ 、(Rは炭化水素基)、エボキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0050】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト製VAGH、VYH H、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYE S、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKH H、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業製、MP R-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MP R-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学製1000W、DX8 0、DX8 1、DX8 2、DX8 3、100FD、日本ゼオン製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン製ニッポランN2301、N2302、N23 04、大日本インキ製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピオン6109、7209、東洋紡製バイロンUR8200、UR8300、UR-87 00、RV530、RV280、大日精化製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、90 20、9022、7020、三菱化学製、MX500 4、三洋化成製サンプレンSP-150、旭化成製サランF310、F210などがあげられる。

【0051】本発明の非磁性層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性粉末または磁性体に対し、通常、5~50質量%の範囲、好ましくは10~30質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20質量%、ポリイソシアネートは2~20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が通常、-50~150°C、好ましくは0~100°C、破断伸びが100~2000%、破断応力は0.05~10Kg/mm<sup>2</sup> (0.49~9.8 MPa)、降伏点は0.05~10Kg/mm<sup>2</sup> (0.49~9.8 MPa) が好ましい。

【0052】本発明の磁気記録媒体は少なくとも二層からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ各層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0053】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートリイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル製、デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールNデスマジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

【0054】[カーボンブラック] 本発明の磁性層は、所望によりカーボンブラックを含むことができる。使用

されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5~500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、平均粒子サイズは5nm~300nm、pHは2~10、含水率は0.1~10質量%、タップ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化学製、#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、アクゾー社製、ケッテンブラックE C、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の0.1~30質量%で通常、用いることができる。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層磁性層、非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば（「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0055】【研磨剤】本発明の磁性層に使用できる研磨剤としては、α化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、微粒子ダイヤモンド、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90質量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粉体サイズは0.01~1μが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粉体サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独

の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3~1.5g/cc、含水率は0.1~5質量%、pHは2~11、比表面積は1~40m<sup>2</sup>/gが好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-10、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-20、HIT-30、HIT-50、HIT-60 10 A、HIT-50G、HIT-70、HIT-80、HIT-82、HIT-100、レイノルズ社製ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製WA10000、上村工業社製UB20、日本化学工業社製G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製TF100、TF140、イビデン社製ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じ下地層に添加することもできる。下地層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、下地層の添加する研磨剤の粉体サイズ、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0056】【添加剤】本発明の磁性層、非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帶電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タンクステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、αナフチル磷酸、フェニル磷酸、ジフェニル磷酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、およびこれらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重

合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0057】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリストート、オクチルミリストート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルфон酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベダイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0058】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的効果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または非磁性粉末に対し、0.1質量%~50質量%、好ましくは2質量%~25質量%の範囲で選択される。

【0059】また本発明で用いられる添加剤のすべてま

たはその一部は、磁性および非磁性塗料製造の工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開昭6-68453に記載の溶剤を用いることができる。

【0060】【層構成】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は支持体が好ましくは2.5~8μmであるが、体積密度を大きくするため更に好ましくは2.5~7.5μm、特に好ましくは2.5~7μmである。支持体と非磁性層または磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗層厚みは0.01~0.5μm、好ましくは0.02~0.5μmである。これらの下塗層は公知のものが使用できる。本発明の媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、好ましくは0.01μm~0.5μmであり、更に好ましくは0.05μm~0.30μmである。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0061】本発明になる媒体の下地層である非磁性層の厚みは、好ましくは0.3~2.5μm、さらに好ましくは0.5~2.0μmである。なお、本発明媒体の下地層は実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでも、本発明の効果を示すものであり、本発明と実質的に同一の構成と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性とは下地層の残留磁束密度が0.05T以下もしくは抗磁力が上層磁性層の~40%以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力がゼロである。

【0062】以下に、バック層について詳述する。バック層は基本的に帯電防止やカール補正などの効果を有する。バック層は、改質炭素質粉粒体を含有することができます。また、バック層は微粒子で電気伝導性がすぐれたカーボンブラックをフィラーとして含有し、平均粒子サイズの異なる二種類のカーボンブラックを含有せたり、必要により無機質粉末を含有してもよい。例えば、モース硬度5~9の無機質粉末を含有させることができる。

【0063】バック層に一般的に含有されるカーボンブラックは、平均粒子サイズが10~20nmの微粒子状カーボンブラックと平均粒子サイズが50~300nm(このましくは230~300nm)の粗粒子状カーボン

ブラックである。一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バック層の表面電気抵抗を低く設定でき、また光透過率も低く設定できる。磁気記録の装置によっては、テープの光透過率を利用し、動作の信号に使用しているものが多くあるため、このような場合には特に微粒子状のカーボンブラックの添加は有効になる。また微粒子状カーボンブラックは一般に潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、50～300nm(このましくは230～300nm)の粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバック層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。しかし粗粒子状カーボンブラックは、過酷な走行系では、テープ摺動により、バック層からの脱落が生じ易くなり、エラー比率の増大につながる欠点を有している。

【0064】本発明で用いることができる微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、以下のものを挙げることができる。かっこ内は、平均粒子サイズを示す。RAVEN 2000B (18nm)、RAVEN 1500B (17nm) (以上、コロンビアカーボン社製)、BP 800 (17nm) (キャボット社製)、PRINNTEX 90 (14nm)、PRINTEX 95 (15nm)、PRINTEX 85 (16nm)、PRINTEX 75 (17nm) (以上、デグサ社製)、#3950 (16nm) (三菱化学(株)製)。また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック (270nm) (カーンカルプ社製)、RAVEN MTP (275nm) (コロンビアカーボン社製)を挙げることができる。50～200nmのカーボンブラックは、ゴム用カーボンブラックや、カラー用カーボンブラックより選択することができる。

【0065】本発明において、前記バック層の厚みが、0.2～0.8μmであり、前記磁気記録媒体の総厚みが3～10μmであり、該バック層の中心面平均表面粗さRaが、1.0～15nmである磁気記録媒体を得るために、バック層において、平均粒子サイズ1～300nmの改質炭素質粉粒体を単独で用いるか、または、10～20nmの微粒子状カーボンブラックまたは50～300nmの粗粒子状カーボンブラックから適宜選択して、改質炭素質粉粒体と適量混合して用いる。

【0066】バック層に添加することができる無機質粉末としては、好ましくは平均粉体サイズが20～250nm、更に好ましくは20～150μmでモース硬度が5～9の無機質粉末が挙げられる。無機質粉末としては、前述した下地層に使用される非磁性粉末や研磨剤などと同様のものが使用されるが、中でもα-酸化鉄、α-アルミナ等が好ましい。

【0067】カーボンブラックを除いた無機質粉末のバック層への添加量は、後述する結合剤100質量部に対

して、好ましくは3～40質量部の範囲であり、更に好ましくは5～30質量部の範囲である。本発明に係るバック層は、上記各成分が後述する結合剤中に分散されてなるものであるが、他の任意の成分として、分散剤、潤滑剤を添加することが好ましい。分散剤としては、例えば、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数12～18個の脂肪酸(RCOOH、

10 Rは炭素数11～17個のアルキル基、又はアルケニル基)、前記脂肪酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属石けん、前記の脂肪酸エステルのフッ素を含有した化合物、前記脂肪酸のアミド、ポリアルキレンオキサイドアルキルリン酸エステル、レシチン、トリアルキルポリオレフィンオキシ第四級アンモニウム塩(アルキルは炭素数1～5個、オレフィンは、エチレン、プロピレンなど)、硫酸エステル、及び銅フタロシアニン等を使用することができる。これらは、単独でも組み合わせて使用しても良い。上記の中では、オレイン酸銅、20 銅フタロシアニン、及び硫酸バリウムが好ましい。分散剤は、結合剤樹脂100質量部に対して通常、0.5～20質量部の範囲で添加される。

【0068】潤滑剤としては、従来から磁気テープに通常使用されている潤滑剤から適宜選択して使用できるが、本発明では特に炭素数18以上の脂肪酸、あるいは脂肪酸エステルが走行性の向上の点から好ましい。潤滑剤は、結合剤樹脂100質量部に対して通常1～5質量部の範囲で添加される。

【0069】バック層で使用できる結合剤としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物を挙げることができる。熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-スチレン共重合体、メタアクリル酸エステル-アクリルニトリル共重合体、メタアクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタアクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ弗化ビニル、塩ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、繊維素系樹脂(セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロースなど)、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、クロロビニルエーテル-アクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種ゴム系樹脂を挙げることができる。

【0070】また熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹

脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリイソシアネートを挙げることができる。バック層は、通常の方法に従って支持体の磁性層が設けられている側とは反対側に設けられる。即ち、前記の各成分を適當な有機溶媒に溶解、分散させた塗布液を調製し、これを常法の塗布方法に従い、塗布、乾燥することにより、支持体上にバック層を設けることができる。本発明において、バック層は、その表面粗さ  $R_a$  が、3D-MIRAU法による中心面平均表面粗さで好ましくは  $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは  $1.0 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の範囲にある。この表面粗さは、テープが巻かれた状態でバック層の表面が磁性層の表面に転写され、再生出力に影響を与えることにより、ガイドポールに対する摩擦係数に影響を与えるため、上記の範囲に調整することができる。なお、この表面粗さ  $R_a$  の調整は、通常バック層を塗布形成後、カレンダーによる表面処理工程において、用いるカレンダーロールの材質、その表面性、圧力等の調整により行われる。本発明において、バック層は、その厚みが  $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$  の範囲である。

【0071】[支持体] 本発明に用いられる支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルファン、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ガラス転移温度が  $100^\circ\text{C}$  以上の支持体がこのましく、ポリエチレンナフタレート、アラミドなどの高強度支持体を用いることが特に好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などを行ってもよい。

【0072】本発明の目的を達成するには、支持体としてWYKO社製TOPO-3DのMIRAU法で測定した中心面平均表面粗さ( $S Ra$ )は通常、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは  $3.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは  $2.0 \mu\text{m}$ 以下のものを使用することが好ましい。これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としては  $C_a$ 、 $S_i$ 、 $T_i$ などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機粉末があげられる。支持体の最大高さ  $S R_{max}$  は  $1 \mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ  $S R_z$  は  $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面山高さは  $S R_p$  は  $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ  $S R_v$  は  $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面面積率  $S S_r$  は  $10\%$ 以上、

90%以下、平均波長  $S \lambda_a$  は  $5 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るために、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、 $0.01 \mu\text{m}$ から  $1 \mu\text{m}$ の大きさのもの各々を  $0.1 \text{mm}^2$ あたり  $0$  個から  $2000$  個の範囲でコントロールすることができる。

【0073】本発明に用いられる支持体の  $F-5$  値は好ましくは  $5 \sim 50 \text{Kg/mm}^2$  ( $49 \sim 490 \text{MPa}$ )、また、支持体の  $100^\circ\text{C} 30$  分での熱収縮率は好ましくは  $3\%$ 以下、さらに好ましくは  $1.5\%$ 以下、 $80^\circ\text{C} 30$  分での熱収縮率は好ましくは  $1\%$ 以下、さらに好ましくは  $0.5\%$ 以下である。破断強度は  $5 \sim 100 \text{Kg/mm}^2$  ( $49 \sim 980 \text{MPa}$ )、弾性率は  $100 \sim 2000 \text{OKg/mm}^2$  ( $980 \sim 19600 \text{MPa}$ )、が好ましい。温度膨張係数は  $10^{-4} \sim 10^{-3}/^\circ\text{C}$  であり、好ましくは  $10^{-5} \sim 10^{-4}/^\circ\text{C}$  である。湿度膨張係数は  $10^{-4}/\text{RH}\%$  以下であり、好ましくは  $10^{-5}/\text{RH}\%$  以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し  $10\%$ 以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0074】[製法] 本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれているかもまわない。本発明に使用する磁性体、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性体または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部(ただし全結合剤の30質量%以上が好ましい)および磁性体  $100$  部に対し  $1.5 \sim 50$  部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開平1-79274に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスピーブを用うことができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。分散速度がとなる磁性体、研磨剤、カーボンブラック等をあらかじめ別々に分散し、混合し必要によりさらに微分散して塗布液とすることができる。

【0075】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布す

る場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下地層を塗布し、下地層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加压型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下地層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平2-174965に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下地層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下地層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0076】カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200Kg/cm(1.96kN/m)以上、さらに好ましくは300kg/cm(2.94kN/m)以上である。

【0077】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10℃~40℃、湿度0%~95%の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表面電気抵抗は好ましくは磁性面が $10^4$ ~ $10^{12}$ Ω/sq、帶電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは100~2000Kg/mm<sup>2</sup>(980~1960MPa)、破断強度は好ましくは10~70Kg/mm<sup>2</sup>(98~686MPa)、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは100~1500Kg/mm<sup>2</sup>(980~14700MPa)、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弹性測定の損失弾性率の極大点)は5

0℃以上120℃以下が好ましく、下層非磁性層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^4$ ~ $8 \times 10^4$ N/m<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。

【0078】磁性層を3D-MIRAU法で測定した中心面表面粗さRaは、好ましくは1.0~3.0nm、更に好ましくは1.0~2.5nmである。磁性層の最大高さRmaxは0.5μm以下、十点平均粗さRzは0.3μm以下、中心面山高さRpは0.3μm以下、中心面谷深さRvは0.3μm以下、中心面面積率Srは20~80%以下、平均波長λaは5~300μm以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01μm~1μmの大きさのものを0~2000個の範囲で任意に設定することができる、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダ処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは±3mm以内とすることが好ましい。

【0079】本発明の磁気記録媒体は、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

#### 【0080】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。製造例(下地層に添加する改質炭素質粉粒体の製造)表1に示すカーボンブラック(炭素質粉粒体)を原料として、以下の改質炭素質粉粒体を製造した。

#### 【0081】改質炭素質粉粒体(A)の製造

表1に示す炭素質粉粒体(A)[カーボンブラック(COLUMBIAN Chem. 社製RAVEN 2500 URTLA、平均粒子サイズ13nm)]を、フッ素化処理用反応器内に入れ、容器内を真空に保った後、フッ素ガスを導入し、室温でフッ素圧5mmHg(0.67kPa)、酸素圧50mmHg(6.7kPa)、窒素圧705mmHg(94kPa)、5分間の条件でフッ素化処理した。このものを温度250℃で、飽和水蒸気25容量%を含んだ空気60

0 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性および浸漬熱を測定した。

【0082】〔簡易親水性の測定法〕室温でビーカーに水 30 m l を入れ、その上に約 30 mg のサンプルを落として水に沈む時間の違いによって親水性のランクづけを行った。ランクづけは次の通りであり、水に沈む時間が速い方が親水性が高いことを示す。

S ; 15 秒以内、A ; 16 ~ 30 秒、A' ; 31 ~ 45 秒、B ; 46 ~ 60 秒、B' ; 61 ~ 75 秒、C ; 76 ~ 90 秒、C' ; 91 秒以上（落ちない）

【0083】〔浸漬熱の測定法〕浸漬熱は、東京理工（株）社製、双子型カロリメーターを用い、水に対する浸漬熱を文献（セラミックス第 11 卷（1976）N o. 5, P.P. 433 ~ 440）に従って測定した。

〔サンプルの前処理〕カーボンブラックを 0.3 g 精秤し、これをガラスアンプルに取り、 $10^{-5}$  torr ( $1.33 \times 10^{-3}$  Pa) の真空中 150°C で 3 時間加熱脱気処理後そのまま封管した。

〔測定〕上記アンプルを 20 c c の水が入った容器に入れ、これを双子型カロリメーター内にセットする。恒温槽内の温度が一定 (25°C) になってから、ガラスアンプルを破壊して、水とカーボンブラックを接触させ、この時発生する熱量を検出した。ガラスアンプルの破壊熱は参考側の空アンプルの破壊熱を差し引くことによって校正した。測定された値は  $115 \text{ mJ/m}^2$  であり、原料カーボンブラックの値  $87 \text{ mJ/m}^2$  と比較して大きな値を示した。結果を表 2 に示した。また、簡易親水性を測定したところランク S であった。以上の結果を表 2 に示した。

#### 【0084】改質炭素質粉粒体 (B) の製造

炭素質粉粒体 (A) を用い、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にしてフッ素化処理したものを、温度 200 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 8 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性を測定した。簡易親水性の結果はランク S であった。結果を表 2 に示した。

#### 【0085】改質炭素質粉粒体 (C) の製造

炭素質粉粒体 (C) である COLUMBIAN Chem. 社製 RAVEN 5000 URTLA II、平均粒子サイズ 8 nm に変えた以外は、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にして、フッ素化処理した。このものを温度 250 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性および浸漬熱を測定した。結果を表 2 に示した。

#### 【0086】改質炭素質粉粒体 (C') の製造

炭素質粉粒体 (C') である COLUMBIAN Chem. 社製 RAVEN 5000 URTLA III、平均粒子サイズ 8 nm に変えた以

外は、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にして、フッ素化処理した。このものを温度 250 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性および浸漬熱を測定した。結果を表 2 に示した。

#### 【0087】改質炭素質粉粒体 (D) の製造

炭素質粉粒体 (D) である CABOT 社製 BLACK PEARS 1100 : 平均粒子サイズ 14 nm に変えた以外は、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にして、フッ素化処理した。このものを温度 250 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性を測定した。結果を表 2 に示した。

#### 【0088】改質炭素質粉粒体 (E) の製造

炭素質粉粒体 (E) である CABOT 社製 MONARCH 1100 : 平均粒子サイズ 14 nm に変えた以外は、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にして、フッ素化処理した。このものを温度 250 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性を測定した。結果を表 2 に示した。

#### 【0089】改質炭素質粉粒体 (F) の製造

炭素質粉粒体 (F) である CABOT 社製 BLACK PEARS 900 : 平均粒子サイズ 15 nm に変えた以外は、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にして、フッ素化処理した。このものを温度 250 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。

得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性および浸漬熱を測定した。結果を表 2 に示した。

#### 【0090】改質炭素質粉粒体 (G) の製造

炭素質粉粒体 (G) である CABOT 社製 BLACK PEARS 800 : 平均粒子サイズ 17 nm に変えた以外は、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にして、フッ素化処理した。このものを温度 250 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性を測定した。結果を表 2 に示した。

#### 【0091】改質炭素質粉粒体 (H) の製造

炭素質粉粒体 (H) である 三菱化学社製 #950 : 平均粒子サイズ 16 nm に変えた以外は、改質炭素質粉粒体 (A) の製造と同様にして、フッ素化処理した。このものを温度 250 °C で、飽和水蒸気 25 容量 % を含んだ空気 600 m l / 分を流しながら 2 時間処理した。得られた改質カーボンブラックの水に対する濡れ性の尺度として簡易親水性および浸漬熱を測定した。結果を表 2 に示した。

#### 【0092】炭素質粉粒体 (I) (比較例)

炭素質粉粒体 (G) を改質炭素質粉粒体 (A) の製造条

50

件でフッ素化したものであるが、水蒸気処理を施さなかった炭素質粉粒体(I)の簡易親水性を測定したところランクはAであった。結果を表2に示した。また、参考例として炭素質粉粒体(H)の浸漬熱及び簡易親水性を表1

測定し、表2に示した。

【0093】

【表1】

炭素質粉粒体の種類	カーボンブラックの種類		カーボンブラックの特性				
	種、銘柄	メーカー	平均粒子サイズ (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	DBP吸油量 (mL/100g)	pH	揮発分
(A)	RAVEN 2500 URTRA	COLUMBIAN Chem.	13	270	65	5.8	1.2
(C)	RAVEN 5000 URTRA II	COLUMBIAN Chem.	8	583	95	2.5	10.5
(C')	RAVEN 5000 URTRA III	COLUMBIAN Chem.	8	583	95	2.9	10.6
(D)	BLACK PEARL 1100	CABOT	14	240	50	7.0	2.0
(E)	MONARCH 1100	CABOT	14	240	50	7.0	2.0
(F)	BLACK PEARL 900	CABOT	15	230	64	7.0	2.0
(G)	BLACK PEARL 800	CABOT	17	210	68	9.0	1.5
(H)	#950	三菱化学	16	250	76	7.0	5.5以下

【0094】

【表2】

表2

改質炭素質粉粒体	表面改質処理		浸漬熱 (mJ/m <sup>2</sup> )	簡易親水性
	フッ素化処理条件 F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> mmHg(kPa) -時間(分)	水蒸気処理条件 温度(℃)/飽和水蒸気量(vol%) /空気流量(ml/分)/時間(hr)		
(A)	5/50/705 (0.7/7/93.8) - 5	250/25/600/2	115	S
(B)	同上	200/25/600/8	—	S
(C)	同上	250/25/600/2	114	S
(C')	同上	250/25/600/2	114	S
(D)	同上	250/25/600/2	—	S
(E)	同上	250/25/600/2	—	S
(F)	同上	250/25/600/2	116	S
(G)	同上	250/25/600/2	—	S
(H)	同上	250/25/600/2	112	S
(I)	同上	未実施	—	A
参考例	未実施	未実施	87	B

【0095】

(磁気記録媒体の製造)

実施例1

磁性塗料1

強磁性金属粉末

100部

(Co/Fe = 30原子%、Al/Fe = 8原子%、Y/Fe = 6原子%、

Hc 2350エルステッド (1.87 × 10<sup>5</sup> A/m)、

比表面積55 m<sup>2</sup>/g、

$\sigma \leq 140 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 、

結晶子サイズ140 Å、平均長軸長0.068 μm、平均針状比 6

表面酸化膜厚25 Å)

塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン社製)

12部

ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)

4部

$\alpha$ アルミナ (平均粒子サイズ 0.15 μm)

5部

カーボンブラック (平均粒子サイズ 40 nm)

5

部

フェニルホスホン酸

3部

ブチルステアレート

5部

ステアリン酸

6部

33

メチルエチルケトン  
シクロヘキサン

【0096】

## 非磁性塗料

非磁性粉末 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80部
平均長軸長 0.12 μm、BET法による比表面積 50 m <sup>2</sup> /g	
pH 9、表面処理剤アルミニウム(A1, O <sub>3</sub> として 1 質量%)	
$\alpha$ アルミニウム(平均粒子サイズ 0.15 μm)	7部
改質炭素質粉粒体(A)	20部
塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン製)	12部
ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)	5部
フェニルホスホン酸	4部
ブチルステアレート	6部
ステアリン酸	5部
メチルエチルケトン/シクロヘキサン(7/3混合溶剤)	250部

【0097】

## バック層形成用塗布液組成(1)

微粒子状カーボンブラック粉末 (キャボット社製、BP-800、平均粒子サイズ: 17 nm)	100部
粗粒子状カーボンブラック粉末 (カーンカルプ社製、サーマルブラック、平均粒子サイズ: 270 nm)	10部
$\alpha$ -アルミニウム (住友化学工業(株)製、HIT60A、平均粒子サイズ: 0.17 μm、モース硬度: 9)	15部
ニトロセルロース樹脂	120部
ポリウレタン樹脂	15部
ポリイソシアネート	40部
ポリエステル樹脂	5部
分散剤: オレイン酸銅	5部
銅フタロシアニン誘導体	5部
硫酸バリウム	5部
メチルエチルケトン	220部
トルエン	800部

【0098】上記の磁性層用塗料、非磁性層用塗料のそれについて、顔料、ポリ塩化ビニル、フェニルホスホン酸と処方量の50質量%の各溶剤をニードルで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には15部、磁性層の塗布液には14部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサン30部を加え、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0099】得られた非磁性層形成用塗布液を、乾燥後の下地層の厚さが1.7 μmになるようにさらにその後にその上に磁性塗料1の塗布液を磁性層の厚さが0.20 μmとなるように、厚さ5.5 μmで中心面平均表面粗さが2 nmのアラミドベース上に同時に重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに6000エルステッド(4.8 × 10<sup>5</sup> A/m)の磁力を持つ

40

コバルト磁石と6000エルステッド(4.8 × 10<sup>5</sup> A/m)の磁力を持つソレノイドにより配向、乾燥させた。その後、バック層形成用塗布液(1)を厚み0.4 μmとなるように塗布した。金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度95°Cにて分速150 m/min.で処理を行い、熱処理を施した。次いで、得られた塗布物を3.8 mm幅にスリットし、表面研磨処理を施した後、所定のカートリッジに組み込んでサンプル(磁気テープ)とした。得られた磁性層の磁気特性、磁性層とバック層のRaを測定した。さらに4.7 MHz再生出力、DO評価、初期と60°C 90%RH 7日保存後の摩擦係数を測定した。

【0100】(1) 磁気特性(Hc, φm) : 振動試料型磁力計(東英工業社製)を用い、Hm 10 キロエルステッド(8 × 10<sup>5</sup> A/m)で測定した。  
(2) 中心面平均表面粗さ(Ra) : WYKO社製TO 50 PO 3Dを用いて、3D-MIRAU法で約250 × 2

50 μmの面積のRa値を測定した。測定波長約650 nmにて球面補正、円筒補正を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。

【0101】(3) 4.7MHz再生出力

DDSドライブにて4.7MHzの單一周波数信号を最適記録電流にて記録し、その再生出力を測定した。出力値は、実施例5の再生出力を0dBとして相対値で示した。

(4) ドロップアウト(DO)

DATデッキにて周波数2.35MHzの信号を最適電流値で書き込み、その再生信号をドロップアウトカウンタ(シバソク(株)製)で計数した。計測は、5分間を行い、15μ秒、-16dBのDOの1分間当たりの平均個数を求めた。

【0102】(5) 23°C 60%RH環境下での磁性層面の1パス目の摩擦係数(μ(N)値)、及び100パス目の摩擦係数(μ(N)値)

DDSドライブで使用されている磁性層面タッチのガイドポールに対して、磁気テープの磁性層面を接触させて荷重20g(T1)をかけ、14mm/秒の速度になるように張力(T2)をかけ引張り、T2/T1よりガイドポールに対する磁性層面の摩擦係数μ(N)を求めた。測定は繰り返し100パスまで行い、1パス目の摩擦係数μ1と100パス目の摩擦係数μ100を求めた。

【0103】(6) 60°C 90%RH 7日保存後の磁性層面の1パス目の摩擦係数(μ値)、及び100パス目

表3

	改質炭素質粉粒体	磁性層			出力 (dB)	DO 個/分	μ(N)値		μ値 (保存後)		
		Hc エルステッド <sup>*</sup> (10 <sup>6</sup> A/m)	φm (10 <sup>-9</sup> Wb/m)	Ra (nm)			μ1	μ100	μ1	μ100	
実施例1	(A)	2425(1.93)	4.5	1.9	0.5	1	0.26	0.26	0.26	0.26	○
実施例2	(B)	2425(1.93)	4.5	1.9	0.5	1	0.24	0.25	0.25	0.26	○
実施例3	(C')	2425(1.93)	4.4	1.7	0.7	2	0.24	0.28	0.26	0.26	○
実施例4	(D)	2430(1.934)	4.5	2.0	0.4	2	0.24	0.25	0.26	0.26	○
実施例5	(E)	2425(1.93)	4.5	2.0	0.4	2	0.25	0.25	0.26	0.26	○
実施例6	(F)	2430(1.934)	4.5	2.0	0.4	1	0.24	0.25	0.25	0.26	○
実施例7	(G)	2430(1.934)	4.5	2.2	0.2	1	0.24	0.25	0.25	0.26	○
実施例8	(H)	2430(1.934)	4.6	2.1	0.3	2	0.25	0.25	0.25	0.26	○
比較例1	参考例	2430(1.934)	4.4	2.4	0.0	5	0.24	0.26	0.25	0.26	△

注) 1エルステッド=1000×1/4πA/m

【0108】上記表3の結果から、比較例1～2は磁性層の表面粗さ(Ra)が同等にもかかわらず、初期の走行摩擦係数の絶対値が大きく、及び初期と繰り返し走行での摩擦係数の変化が大きく、さらに60°C 90%RHに保管後の摩擦係数が大幅に大きくなり、特に比較例1で

実施例9

磁性塗料 2

バリウムフェライト磁性粉

(Hc 2100エルステッド(1.67×10<sup>6</sup>A/m)、比表面積52m<sup>2</sup>/g、σs 56 A·m<sup>2</sup>/kg、平均板径40nm、平均板状比 3)

の摩擦係数(μ値)(保存後)

カートリッジを60°C 90%RH 7日保存した後、前記(5)と同様にして磁性層面の摩擦係数を求めた。測定は繰り返し100パスまで行い、1パス目の摩擦係数μ1と100パス目の摩擦係数μ100を求めた。

【0104】(7) 23°C 60%RH環境下での磁性層面の表面電気抵抗

磁性層面の表面電気抵抗を計測した。実施例の表面電気抵抗測定値-比較例1の表面電気抵抗測定値(2×10<sup>9</sup>Ω/sq)を求めた。実施例測定値-比較例の測定値が、+0.5×10<sup>1</sup>以上の場合を×、-0.5×10<sup>1</sup>Ω/sqより大きく+0.5×10<sup>1</sup>Ω/sq未満の場合を△、-0.5×10<sup>1</sup>Ω/sqより大きく-0.5×10<sup>1</sup>Ω/sq以下の場合を○、-0.5×10<sup>1</sup>Ω/sq以下の場合を◎、と評価した。

【0105】実施例2～8

実施例1において、下地層の改質炭素質粉粒体を表3に示す種類に変更した以外は実施例1と同様にサンプルを作成した。

【0106】比較例1

実施例1の下地層に改質炭素質粉粒体を用いず、代わりにカーボンブラック三菱化学社製#950(炭素質粉粒体(H))を使用した以外は実施例1と同様に作成した。

【0107】

【表3】

は、張付きが発生した。DO数も大きく、表面改質された炭素質粉粒体を使用した本発明に比較して走行、耐久性が劣っている。

【0109】

100部

塩化ビニル共重合体 MR 110 (日本ゼオン社製)	5部
ポリウレタン樹脂 UR 8200 (東洋紡社製)	3部
αアルミナ (平均粒子サイズ 0.15 μm)	6部
カーボンブラック (平均粒子サイズ 40 nm)	1部
フェニルホスホン酸	2部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	3部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	125部
シクロヘキサン	125部

【0110】非磁性層用塗料：実施例1と同じ

塩化ビニル共重合体 MR 110 (日本ゼオン社製)	5部
ポリウレタン樹脂 UR 8200 (東洋紡社製)	3部
αアルミナ (平均粒子サイズ 0.15 μm)	6部
カーボンブラック (平均粒子サイズ 40 nm)	1部
フェニルホスホン酸	2部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	3部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	125部
シクロヘキサン	125部

【0111】

バック層形成用塗布液組成 (2)	
微粒子状カーボンブラック粉末 (キャボット社製、BP-800、平均粒子サイズ：17 nm)	100部
粗粒子状カーボンブラック粉末 (カーンカルブ社製、サーマルブラック、平均粒子サイズ：270 nm)	10部
α-酸化鉄 (戸田工業(株)製、TF100、平均粉体サイズ(平均長軸長)：110 nm、モース硬度：5.5)	15部
ニトロセルロース樹脂	140部
ポリウレタン樹脂	15部
ポリイソシアネート	40部
ポリエステル樹脂	5部
分散剤：オレイン酸銅	5部
銅フタロシアニン誘導体	5部
硫酸バリウム	5部
メチルエチルケトン	2200部
酢酸ブチル	300部
トルエン	600部

【0112】上記の磁性層用塗料、非磁性層用塗料のそれについて、顔料、ポリ塩化ビニル、フェニルホスホン酸と处方量の50質量%の各溶剤をニードで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には15部、磁性層の塗布液には14部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサン30部を加え、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0113】得られた非磁性層形成用塗布液を、乾燥後の下地層の厚さが1.5 μmになるようにさらにその直後にその上に磁性塗料2の塗布液を磁性層の厚さが0.15 μmとなるように、厚さ5.5 μmで中心面平均表面粗さが2 nmのPENベース上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに6000エルステッド(4.8 × 10<sup>5</sup> A/m)の磁力をを持つコバルト磁石と6000エルステッド(4.8 × 10<sup>5</sup> A/m)の磁力をを持つソレノイドにより配向させた。乾燥後、バック層形成用塗布液(2)を厚み0.6 μmとな

るよう塗布した。金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度95°Cにて分速200 m/min.でカレンダー処理を行い、その後、3.8 mm幅にスリットし、パンケーキを作成した。表面研磨処理を施した後、所定のカートリッジに組み込んでサンプル(磁気テープ)とした。得られた磁性層の磁気特性、磁性層とバック層のRaを測定した。さらに4.7 MHz再生出力、DQ評価、初期と60°C 90%RH 7日保存後の摩擦係数を測定した。出力は比較例2に対する相対値で示す。評価条件は表3と同様に実施した。

【0114】実施例10～16

実施例1の下地層の改質炭素質粉粒体を表4に示す種類に変更した以外は実施例9と同様に作成した。

【0115】比較例2

実施例9の下地層に改質炭素質粉粒体を用いず、代わりにカーボンブラック三菱化学社製#950(炭素質粉粒体(H))を使用した以外は実施例9と同様に作成した

【0116】

【表4】

表4

改質炭素質粉粒体	磁性層			出力 (dB)	D O 個/分	$\mu$ (N) 値		$\mu$ 值 (保存後)		
	Hc イニステッド (10 <sup>5</sup> A/m)	$\phi$ m (10 <sup>-9</sup> Wb/m)	Ra (nm)			$\mu$ 1	$\mu$ 100	$\mu$ 1	$\mu$ 100	
実施例9 (A)	2325 (1.86)	1.6	1.9	0.5	1	0.24	0.25	0.26	0.27	○
実施例10 (B)	2320 (1.847)	1.7	1.9	0.4	1	0.25	0.26	0.27	0.28	○
実施例11 (C)	2320 (1.847)	1.6	1.8	0.6	2	0.25	0.27	0.27	0.27	○
実施例12 (D)	2330 (1.854)	1.6	2.0	0.4	2	0.24	0.28	0.26	0.27	○
実施例13 (E)	2330 (1.854)	1.6	2.0	0.4	2	0.25	0.26	0.26	0.26	○
実施例14 (F)	2335 (1.858)	1.7	2.1	0.4	1	0.24	0.24	0.26	0.26	○
実施例15 (G)	2335 (1.858)	1.7	2.2	0.2	1	0.24	0.24	0.26	0.26	○
実施例16 (H)	2320 (1.847)	1.7	2.1	0.3	2	0.25	0.26	0.26	0.26	○
比較例2 参考例	2330 (1.854)	1.6	2.4	0.0	5	0.24	0.26	0.26	0.26	△

注) 1 エルステッド =  $1000 \times 1/4\pi A/m$ 

【0117】上記表4の結果から、実施例は比較例に対して、磁性層の表面粗さ(Ra)が小さく、平滑で、出力に優れ、ドロップアウトも少なく良好である。初期の走行摩擦係数の値も同等で且つ、繰り返し走行での摩擦係数の変化が小さく、さらに60°C 90%RHに保管後の摩擦係数も安定である。実施例は、炭素質粉粒体の表面をフッ素含有ガスで処理を施した後、水蒸気含有ガスを処理した炭素質粉粒体を用いることで、分散性向上し、導電性も向上し、平滑で出力に優れ、表面電気抵抗を低減できたと考えている。また実施例は、表面電気抵抗が低めであることも、ドロップアウトが低減できている要因の一つと推定している。

## 【0118】

【発明の効果】本発明の磁気テープは、炭素質粉粒体の表面をフッ素含有ガスで処理を施した後、水蒸気含有ガ

20

スを処理した炭素質粉粒体を下地層に用いるのであるが、全厚、下地層、磁性層及びバック層共に薄くした形態に拘らず、平滑で出力に優れ、ドロップアウトも少なく良好である。また、本発明は優れた電磁変換特性を維持した状態で、繰り返し走行による摩擦係数の上昇も少なく、また60°C 90%RHで保存した場合でも繰り返し走行による摩擦係数の増加がなく良好な走行耐久性を備えている。また本発明は表面電気抵抗も低めであり、ドロップアウトも少ないので、データの記録、読み出しに対する信頼性が高く、さらに劣悪な環境で保存されてもデータの再生に関して信頼性が優れている。従って本発明のように炭素質粉粒体の表面をフッ素含有ガスで処理を施した後、水蒸気含有ガスを処理した炭素質粉粒体を用いた磁気テープは、コンピュータデータ記録用の磁気テープとして特に有利に用いることができる。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4J037 AA01 CA05 CA08 DD05 EE02  
EE08 EE28 FF18 FF30  
4J038 CA021 CB021 CC021 CD021  
CD081 CE021 CE051 CE071  
CF021 CG001 CG031 CG071  
CG141 CG161 DA011 DA041  
DA161 DD001 DG001 DL031  
HA026 HA066 HA166 HA266  
HA316 KA14 NA17 NA22  
PB11 PC08  
5D006 BA19 CA04 FA03 FA04 FA09